

ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,
ÉCOLES NATIONALES SUPÉRIEURES DE L'AÉRONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DE TECHNIQUES AVANCÉES, DES TÉLÉCOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TÉLÉCOMMUNICATIONS DE BRETAGNE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE (FILIERE TSI)

CONCOURS D'ADMISSION 2008

CHIMIE

Filière : PC
(Durée de l'épreuve : 4 heures)

Sujet mis à disposition des concours :
ENSTIM, Télécom SudParis (ex INT), TPE-EIVP

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie
CHIMIE 2008 - Filière PC

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

L'énoncé de cette épreuve, particulière aux candidats de la filière PC, comporte 15 pages.

- Les candidats pourront admettre tout résultat fourni dans l'énoncé, qu'ils n'auraient pas établi, mais qui serait utile dans la poursuite de l'épreuve.
- Les candidats ne devront pas hésiter à formuler des commentaires succincts qui leur sembleront pertinents, même si l'énoncé ne le demande pas explicitement, à condition qu'ils s'inscrivent dans le programme du concours et soient en rapport avec le problème posé.
 - Le barème tiendra compte de la longueur de l'énoncé.
- Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

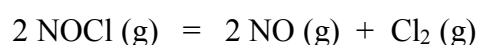
DEBUT DE L'ENONCE

Partie A : quelques propriétés physico-chimiques des dérivés oxygénés de l'azote

On s'intéresse dans ce problème à quelques caractéristiques physico-chimiques du monoxyde d'azote et de ses dérivés.

Formation du monoxyde d'azote

Le chlorure de nitrosyle NOCl(g) se décompose en fournissant du monoxyde d'azote selon l'équation :



- 1- Proposer une structure de Lewis pour NOCl et étudier la géométrie de l'édifice par la méthode VSEPR (N est l'atome central).
- 2- En considérant les données à la fin de l'énoncé et l'approximation d'Ellingham, à quelle température T_1 (on se contentera d'une précision à 10 degrés près) la constante d'équilibre vaut-elle $K(T_1) = 0,2$? Quelle est l'influence de la température sur cette constante K ?
- 3- On se place désormais à cette température T_1 . En supposant que l'on parte de n_0 moles de NOCl(g) pur, établir la composition à l'équilibre pour une pression totale $P=0,2$ bar.
- 4- Etudier par un calcul différentiel l'influence d'une légère diminution isotherme de la pression sur la position de l'équilibre.
- 5- Conclusion : quelles sont les conditions expérimentales qui favorisent la synthèse de monoxyde d'azote ?

Le monoxyde d'azote, intermédiaire réactionnel.

La décomposition thermique du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale dont l'équation bilan est :



Tous les gaz sont supposés parfaits.

On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume $V = 10\text{L}$ maintenu à $\theta = 140^\circ\text{C}$ à l'instant $t = 0$. La pression initiale P_i dans le récipient vaut $P_i = 3,4$ bar.

- 6- Quelle sera la pression dans le récipient pour un temps t infini ?

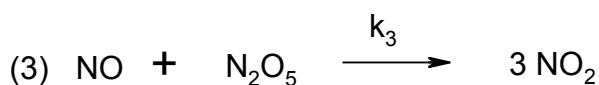
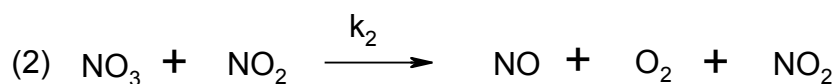
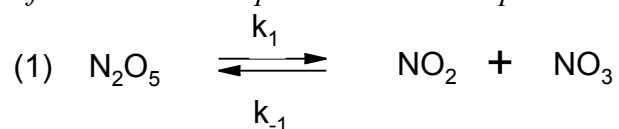
On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(P_{N_2O_5}/P^0)$ en fonction du temps, où $P_{N_2O_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient et P^0 la pression standard. Cette courbe est une droite.

On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient au temps $t = 7s$.

7- On suppose que la loi cinétique se met sous la forme $v = k[N_2O_5]^a$. Déterminer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k . (on prendra: $\ln 2 = 0,7$)

8- Etablir la loi donnant la pression totale P dans le récipient en fonction du temps.

Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, on propose le mécanisme suivant :



L'équilibre (1) est rapide tandis que l'étape (2) est lente.

9- S'agit-il d'un mécanisme par stades ou en chaîne ? Justifier.

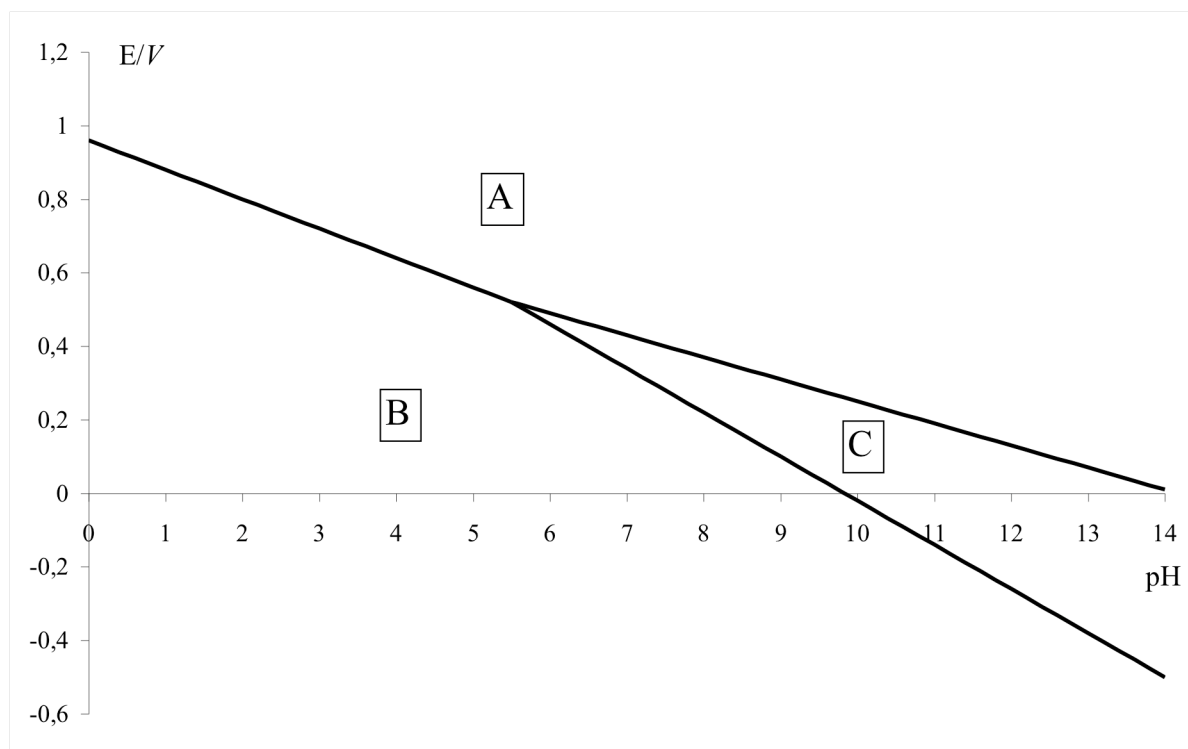
10- On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé et exprimer la constante de vitesse k en fonction des constantes de vitesse k_i des réactions élémentaires.

Titration du monoxyde d'azote en solution aqueuse

On étudie le comportement des espèces oxygénées de l'azote en solution aqueuse. Les espèces considérées sont : $NO(g)$, HNO_2 (acide nitreux), NO_2^- (ion nitrite) et NO_3^- (ion nitrate).

11- Préciser le nombre d'oxydation de l'azote dans chacun de ces composés.

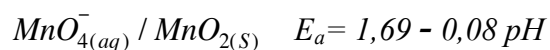
On donne ci-après le diagramme potentiel-pH pour les espèces oxygénées de l'azote considérées. La concentration de tracé est prise égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la pression de tracé est prise égale à 0,1 bar.



12- Attribuer à chaque domaine repéré par une lettre (A,B et C) l'espèce correspondante. Justifier et préciser à chaque fois s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance.

13- Déterminer numériquement le potentiel standard du couple $\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{g})$ à 298 K et à $\text{pH}=0$.

On donne les potentiels de Nernst calculés pour une concentration de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en élément manganèse :



14- Ecrire en la justifiant la réaction entre l'ion permanganate et le monoxyde d'azote à $\text{pH}=1$. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre à 298 K.

15- Conclusion : proposer un protocole détaillé pour doser $\text{NO}(\text{g})$ dans un mélange gazeux en supposant les autres gaz inertes.

Diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote.

16- Donner la configuration électronique des atomes O et N dans leur état fondamental. Citer avec précision chacune des règles permettant d'affirmer ce résultat. Distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence dans les deux cas.

17- Proposer une formule de Lewis pour le monoxyde d'azote.

On cherche à justifier simplement le positionnement énergétique relatif des couches de valence de l'oxygène et de l'azote. On utilise le modèle de Slater.

18- Expliquer en quelques lignes en quoi consiste la modélisation de l'atome polyélectronique par la méthode de Slater.

19- A l'aide des données fournies en fin d'énoncé, calculer numériquement les constantes d'écran pour les électrons de valence des atomes d'oxygène et d'azote ainsi que les numéros atomiques effectifs correspondants. En déduire lequel de ces deux atomes possède les orbitales atomiques de valence les plus basses en énergie.

20- Corréler le résultat de la question précédente à la différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'azote (il pourra être utile de situer O et N dans la classification périodique des éléments).

On souhaite établir le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote NO en utilisant la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques). Les seules orbitales atomiques retenues dans les combinaisons linéaires sont des orbitales atomiques correspondant aux électrons de valence (et celles de même nombre quantique n) conduisant à un recouvrement non nul. Les niveaux ns et np ne sont plus considérés comme étant à la même énergie. Dans un premier temps on néglige tout recouvrement entre orbitales s et orbitales p .

21- Construire avec ces hypothèses le diagramme d'orbitales moléculaires du monoxyde d'azote. On pourra procéder par analogie avec la molécule O_2 .

En réalité on ne peut pas négliger le recouvrement entre orbitales atomiques s et p . Le diagramme d'orbitales moléculaires est alors constitué de 8 orbitales Φ_i ($i=1$ à 8) d'énergie croissante avec i , les orbitales Φ_3 et Φ_4 étant dégénérées, ainsi que Φ_6 et Φ_7 .

22- Préciser pour chaque orbitale Φ_i les orbitales atomiques ayant servi à sa construction et sa symétrie σ ou π . Donner la configuration électronique fondamentale du monoxyde d'azote.

23- Calculer l'indice de liaison de NO. Comment évolue la longueur de liaison N-O quand on passe de l'ion NO^+ à la molécule NO puis à l'ion NO^- ? Justifier.

La molécule de monoxyde d'azote absorbe un rayonnement infra-rouge de longueur d'onde $\lambda=5,26 \mu\text{m}$, le monoxyde de carbone absorbe un rayonnement infra-rouge de longueur d'onde $\lambda=4,66 \mu\text{m}$ et le nombre d'onde d'une liaison C=O (groupement carbonyle) est approximé à 1700 cm^{-1} (soit $\lambda=5,88 \mu\text{m}$).

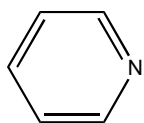
24- Classer les constantes de force k des oscillateurs harmoniques modélisant les liaisons NO du monoxyde d'azote, CO du monoxyde de carbone et CO du carbonyle. En supposant que la nature des éléments chimiques liés influe de façon négligeable sur la constante de force, corrélérer ce classement avec l'indice de liaison précédemment calculé.

Propriétés complexantes du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote forme des complexes stables avec le ruthénium Ru, dont on propose ici une étude simplifiée.

25- Le ruthénium se situe juste en dessous du fer dont le numéro atomique est $Z=26$ dans la classification périodique des éléments. Situer le ruthénium par ses numéros de ligne et de colonne. Indiquer le numéro atomique du ruthénium.

26- Le ruthénium forme avec la pyridine (notée *py*) et l'ion chlorure un complexe de formule $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}_2]$. La formule de la pyridine est rappelée ci-après. Comment expliquer la formation de liaison entre le ruthénium et la pyridine ? Donner le degré d'oxydation du ruthénium dans le complexe.



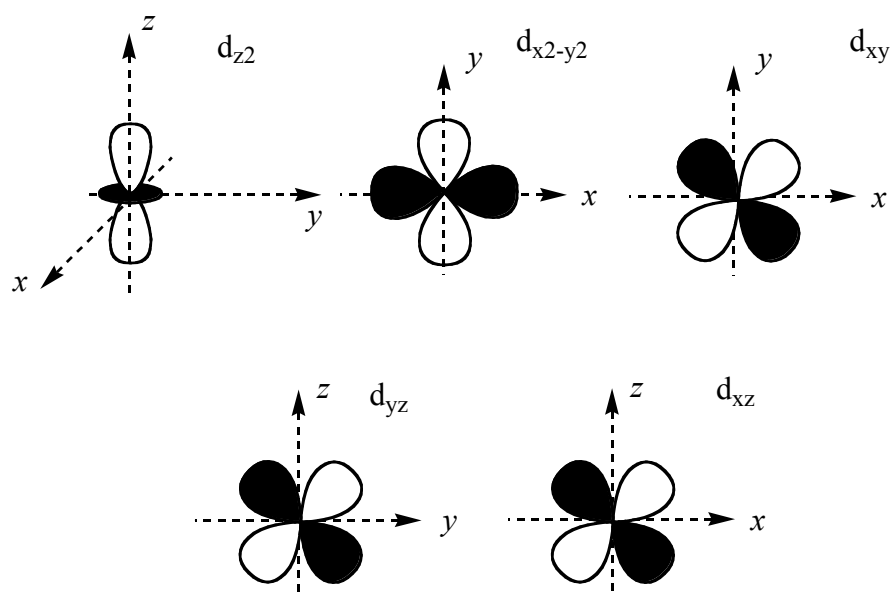
Pyridine

Quelques opérations conduisent ensuite à la formation du complexe $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$ dans lequel le ligand NO remplace l'un des ligands chlorure. Une analyse par spectroscopie de rayons X montre que l'unité Ru-N-O est pratiquement linéaire, l'atome de ruthénium est lié au ligand par l'intermédiaire de l'atome d'azote.

27- Proposer une structure de Lewis de l'unité Ru-N-O rendant compte de cette géométrie d'après la méthode VSEPR. L'unité NO est chargée dans cet édifice. Quel transfert d'électron est mis en évidence ?

28- On donne pour le complexe $[\text{Ru}(\text{py})_4\text{Cl}(\text{NO})]^+$ les données structurales suivantes : la distance Ru-NO vaut 176 pm tandis que la distance Ru-py vaut 211 pm. Corréler ce résultat avec la structure de Lewis proposée à la question précédente.

On cherche à expliquer la formation de la liaison Ru-NO par la méthode des orbitales moléculaires. On retient pour le monoxyde d'azote, dans cette approche simple, les orbitales correspondant aux deux derniers niveaux d'énergie occupés (un total de trois orbitales moléculaires). On retient pour le ruthénium les orbitales d correspondant aux électrons de valence. La forme et le nom des orbitales d sont rappelés ci-après. La liaison Ru-NO est orientée le long de l'axe z.



29- Quelles sont les orbitales d conduisant à un recouvrement non nul avec chacune des orbitales retenues sur le ligand NO ?

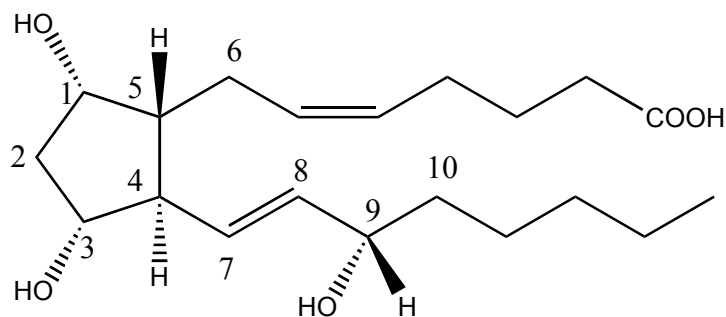
30- Proposer un diagramme d'orbitales moléculaires simplifié pour l'entité Ru-NO à partir des orbitales d du ruthénium et des orbitales retenues sur le ligand NO. Procéder au remplissage des niveaux d'énergie de l'édifice Ru-NO. On considérera que le niveau d'énergie des orbitales d est situé entre les deux niveaux d'énergie considérés pour NO.

31- Conclusion : interpréter le transfert d'électron de la question 27-

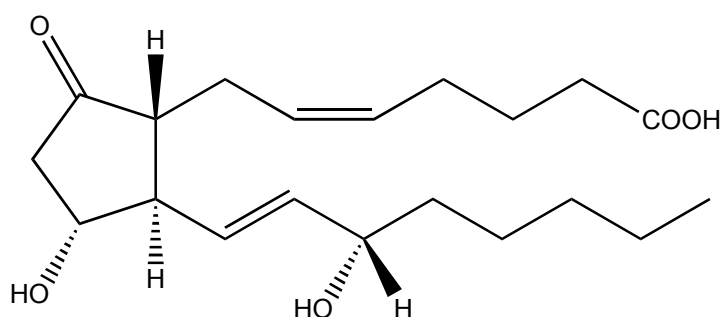
Partie B: synthèse de prostaglandines

Ce problème est basé sur les travaux de E.J. COREY concernant les prostaglandines $PGF_{2\alpha}$ et PGE_2 (COREY, E.J. ; WEINSHENKER, N.M. ; SCHAAF, T.K. ; HUBER, W. J. Am. Chem. Soc. **1969**, 91, 5675.)

Les prostaglandines $PGF_{2\alpha}$ et PGE_2 appartiennent à une famille de molécules découvertes dans les années 30, mais dont les premières structures connues ont été proposées en 1966.



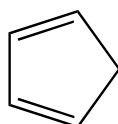
$PGF_{2\alpha}$



PGE_2

32- En supposant la stéréochimie des fonctions alcènes fixée, déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration de la prostaglandine $PGF_{2\alpha}$. Préciser les descripteurs stéréochimiques (R ou S) adaptés C_1^* et C_4^* . La réponse sera justifiée par l'ordre de priorité de chacun des substituants des atomes asymétriques. Une numérotation des atomes est proposée par souci de clarté.

La molécule de départ de la synthèse est le cyclopentadiène dont la structure est indiquée ici.

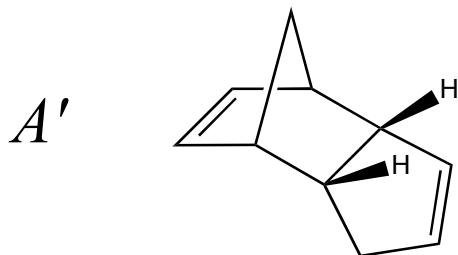


Cyclopentadiène

33- Le cyclopentadiène a un pK_A égal à 16. Représenter la base conjuguée et justifier la relative acidité de ce composé.

Le cyclopentadiène **A** est fraîchement distillé, puis mis en présence d'hydrure de sodium NaH dans le THF à -55°C . Du chlorométhoxyméthane est ajouté pour fournir la molécule **B**.

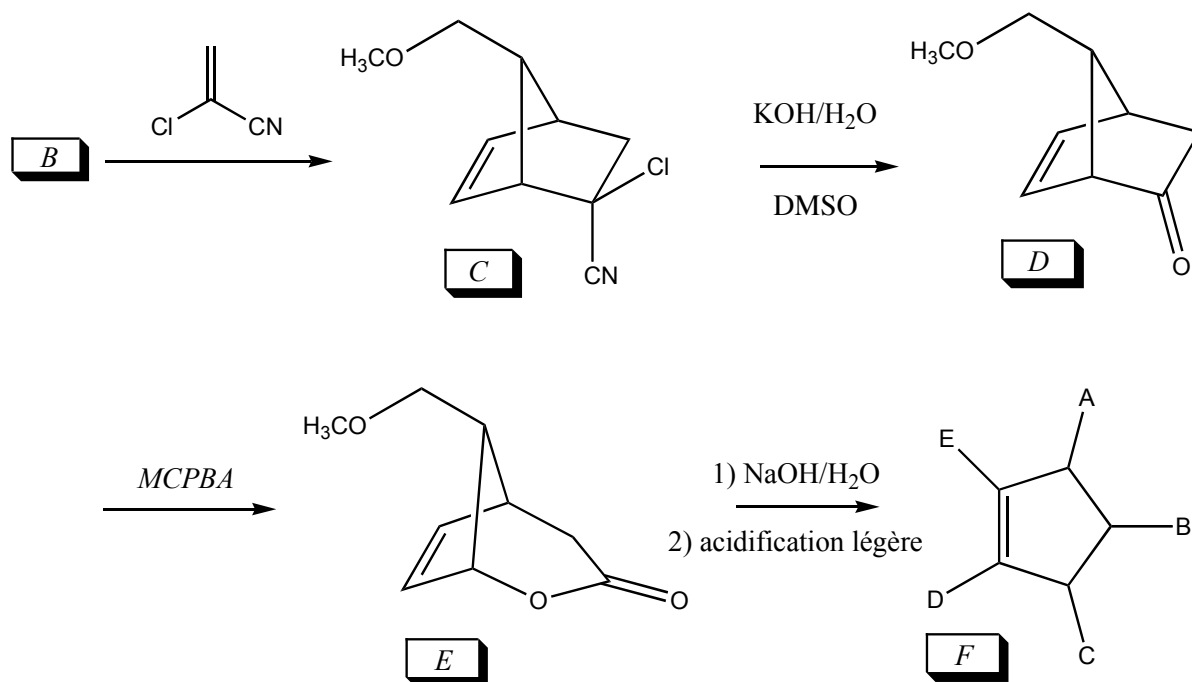
34- La distillation préalable du cyclopentadiène a pour but d'éviter la présence de la substance **A'** ci-après. Proposer une explication à la formation de **A'**. Les orbitales moléculaires π du cyclopentadiène (assimilé au butadiène) sont précisées en données. Justifier la stéréochimie de **A'** en représentant dans l'espace le mode d'attaque conduisant à la molécule observée.



35- Indiquer la structure de **B** en précisant le mécanisme le plus probable.

36- Indiquer le nombre de signaux et la forme des signaux *a priori* attendus lors de la réalisation du spectre RMN ^1H de la molécule **B**. Justifier simplement.

La suite de la synthèse est la suivante :



37- Expliciter le mécanisme de formation de **C** sans chercher à justifier la stéréochimie (les stéréochimies précisées ci-dessus sont celles des produits souhaités). Cette réaction est

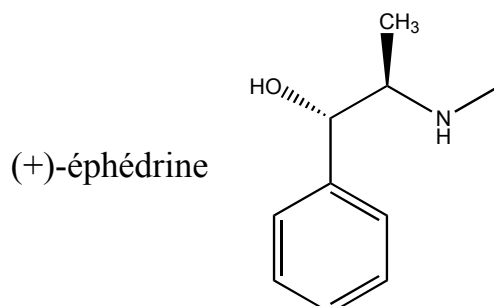
menée plus rapidement en présence d'un acide de Lewis ($\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$). Justifier simplement ce résultat.

38- L'action de l'acide *métachloroperbenzoïque* (MCPBA) sur **D** en présence d'hydrogénocarbonate de sodium dans le dichlorométhane conduit à la formation de **E**. Représenter la structure de Lewis de l'acide *métachloroperbenzoïque* et proposer une réaction secondaire pouvant nuire au rendement de la réaction de formation de **E**.

39- Proposer un mécanisme pour la réaction conduisant de **E** à **F** et indiquer le produit de réaction en utilisant le modèle de représentation proposé ci-dessus (le cycle à 5 atomes est considéré comme plan, indiquer les substituants du cycle en précisant clairement la stéréochimie).

40- La molécule **F** est en réalité obtenue sous forme d'un mélange racémique. Où se trouve à votre avis l'origine de l'obtention de ce mélange dans la séquence réactionnelle ?

41- Une méthode pour ne conserver que le stéréoisomère **F** souhaité et dessiné avant la question 37- consiste à faire réagir le mélange racémique contenant **F** avec la (+)-éphédrine dans le benzène (avec chauffage). Que signifie (+) ? A quelle réaction assiste-t-on ? Comment cette réaction permet-elle *a priori* une séparation de deux énantiomères ?



42- Le produit formé **F'** issu de **F** est un solide purifié par recristallisation. Expliquer en quoi consiste cette opération.

43- Comment achever le processus et obtenir **F** stéréochimiquement pur ?

44- Rappeler le mécanisme d'addition du dibrome Br_2 sur le cyclopentène. Quels sont les produits obtenus ? En quel nombre ?

L'action du diiode sur **F** en milieu aqueux, en présence d'une base type hydrogénocarbonate HCO_3^- et à 0°C conduit à la formation de la molécule **G** représentée ci-après.

50- Identifier cette acidité et indiquer la structure de la base conjuguée. Quel gaz se dégage lors de la synthèse ?

51- On indique que dans les conditions de l'expérience, un alcène de configuration *E* est formé. Par analogie avec une réaction connue, engageant elle aussi un dérivé du phosphore, préciser la structure de *M*.

52- Comment évolue la bande d'absorption C=O en infra-rouge lorsqu'on passe de *L* à *M* ? Justifier simplement.

L'action du tétrahydroborate de sodium NaBH₄ sur M conduit à la formation de N sous forme de deux stéréoisomères (N₁ et N₂).

53- Préciser quels sont ces deux stéréoisomères et indiquer la nature précise de la relation de stéréoisomérisation qui les unit.

Les deux stéréoisomères précédents sont séparés par chromatographie sur couche mince.

54- Rappeler le principe d'une chromatographie sur couche mince, on s'attachera dans cette explication à utiliser les termes « adsorption », « phase stationnaire/mobile », « éluant ».

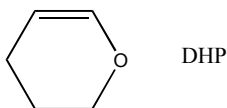
55- Le stéréoisomère recherché *N₁* pour la suite de la synthèse possède une fonction alcool portée par un centre de descripteur stéréochimique *S*. Identifier le stéréoisomère *N₁*.

56- *N₂* (séparé par chromatographie) est oxydé par du dioxyde de manganèse MnO₂ puis de nouveau réduit par NaBH₄ avant de procéder à une nouvelle chromatographie. Commenter cette séquence oxydation-réduction, quel est le but recherché ?

L'action du méthanol sur N₁ en présence d'ions carbonate permet l'obtention d'un diol tout en conservant la présence de la lactone (ester cyclique).

57- Indiquer la structure du composé *O* obtenu. Comment s'appelle cette réaction ?

Les deux fonctions alcools sont protégées par action du dihydropyrane (DHP) en milieu acide (acide paratoluène sulfonique). On cherche à étudier cette réaction.



58- L'action d'un ion H⁺ sur le DHP conduit préférentiellement à un cation. Identifier ce cation et justifier son obtention préférentielle. Pourquoi préférer l'acide paratoluène sulfonique à un acide type acide sulfurique lors de cette synthèse ?

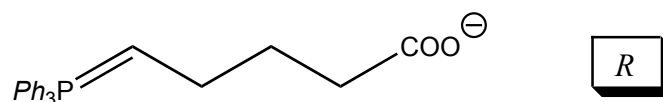
59- Préciser le produit obtenu après action d'un alcool sur du DHP en milieu acide. Quelle est la nouvelle fonction chimique créée ?

Dans la suite les fonctions alcools R-OH présentes dans **O** seront supposées protégées sous la forme R-OTHP (THP désigne un fragment tétrahydropyrane) dans une molécule appelée **P**.

L'hydrure $\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$ (triéthoxyaluminiumhydrure de lithium) est ajouté à la molécule **P**. Ce réactif est comparable à LiAlH_4 mais permet de limiter la réaction à l'addition nucléophile d'un seul ion hydrure à un groupe ester.

60- Quel est, dans ces conditions, le dérivé organique **Q** obtenu après ajout d'eau ? On écrira le mécanisme de la réaction en supposant que $\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$ fournit un ion H^- nucléophile. Quelle fonction particulière vient d'être créée ? Avec quel composé monocyclique **R** la molécule bicyclique **Q** est-elle en équilibre ? (dans cette terminologie, les cycles présents dans les motifs THP ne sont pas considérés).

La molécule **Q** est mise à réagir dans le diméthylsulfoxyde avec la molécule **R** pour fournir la molécule **S**.



61- La fonction alcène formée est de stéréochimie *Z*. Préciser la structure de la molécule **S**.

Une acidification légère permet une déprotection des fonctions alcools et l'obtention de la prostaglandine $\text{PGF}_{2\alpha}$.

62- Proposer un mécanisme pour cette déprotection.

63- Proposer une réaction parasite pouvant avoir lieu en absence de la séquence protection/déprotection proposée dans la synthèse.

64- L'action des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur la molécule **S** en milieu acide conduit à une molécule **T** qui ne possède plus de fonction alcool. Quelle est cette molécule ? Ecrire l'équation-bilan convenablement équilibrée pour la transformation **S-T**.

La déprotection des fonctions alcools permet alors l'obtention de la prostaglandine PGE_2 .

Données

Numéros atomiques :

$Z(\text{H}) = 1$, $Z(\text{B}) = 5$, $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{P}) = 15$, $Z(\text{Cl}) = 17$.

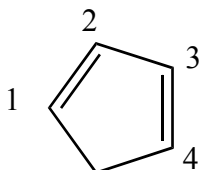
Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Cl}) = 35,5$.

Facteurs d'écrantage selon les règles de Slater :

Electron étudié (niveau n)	Contribution des autres électrons						Niveaux supérieurs
	Niveaux $n-2, n-3, \dots$	Niveau $n-1$	Autres électrons du niveau n				
			1s	s et p	d	f	
1s			0,30				0
$ns\ np$	1,00	0,85		0,35	0	0	0
nd	1,00	1,00		1,00	0,35	0	0
nf	1,00	1,00		1,00	1,00	0,35	0

n : nombre quantique principal	1	2	3	4	5	6
n^* : nombre quantique principal apparent	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Orbitales moléculaires π du cyclopentadiène



	C1	C2	C3	C4	Energie
OM 1	0.372	0.602	0.602	0.372	$\alpha+1,618\beta$
OM 2	0.602	0.372	-0.372	-0.602	$\alpha+0,618\beta$
OM 3	0.602	-0.372	-0.372	0.602	$\alpha-0,618\beta$
OM 4	0.372	-0.602	0.602	-0.372	$\alpha-1,618\beta$

Données thermodynamiques à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

$\Delta_f H^\circ(\text{NOCl}(\text{g})) = 51,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) = 90,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Entropies molaires standard :

$S^\circ_m(\text{NOCl}(\text{g})) = 262 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ_m(\text{NO}(\text{g})) = 211 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ_m(\text{Cl}_2(\text{g})) = 222 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Potentiels standard à 298 K et pH= 0 :

$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,85 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0,94 \text{ V}$;

$$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}(\text{g})) = 1,18 \text{ V} ; E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}(\text{g})) = 0,99 \text{ V} .$$

$$\text{pK}_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,3 \text{ à } 298 \text{ K}.$$

Données numériques :

$$\sqrt{\left(\frac{1/14 + 1/16}{1/12 + 1/16}\right)} \approx 0,95.$$

$$R \ln(0,2) \approx -13 \text{ avec } R \text{ constante des gaz parfaits.}$$

$$RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}.$$

Fin de l'énoncé

Fin de l'épreuve